

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 18-08

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 39 276 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 39 276

⑫

Aktenzeichen:

P 24 39 276.5

⑬

Anmeldetag:

16. 8. 74

⑭

Offenlegungstag:

26. 2. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung:

Verzögerung der Reaktion zwischen Isocyanat und Hydroxylverbindung

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Voss, Harro, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 24 39 276 A1

Unser Zeichen: O.Z. 30 744 Ls/Wn

6700 Ludwigshafen, 14. 8. 1974

Verzögerung der Reaktion zwischen Isocyanat und Hydroxylver-
bindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verzögerung der Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyesterpolyolen.

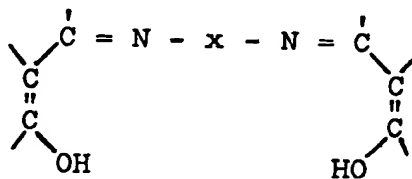
Es ist bekannt, daß die Umsetzung von Hydroxyverbindungen mit Isocyanaten zu den sogenannten Urethanen führt, die Carbamidsäureestergruppen enthalten. Werden für die Umsetzung mehrfunktionelle Hydroxyverbindungen und Isocyanate eingesetzt, so entstehen je nach Funktionalität der Komponenten lineare verzweigte Polyurethane. Die Herstellung von Polyurethanen ist beispielsweise in Angewandte Chemie 59 (1947), 257, beschrieben. Das Diisocyanatpolyadditionsverfahren ist nicht auf die Herstellung von Polyurethanen beschränkt, da die Isocyanate mit allen den Gruppen reagieren, die reaktive H-Atome enthalten. Dabei versteht man im allgemeinen unter reaktiven H-Atomen solche, die nach Zerewitinoff mit Grignard-Reagens Methan entwickeln. Der Schwerpunkt des Diisocyanatpolyadditionsverfahrens liegt jedoch bei der Umsetzung von Diisocyanat mit Polyhydroxyverbindungen. Polyhydroxyverbindungen sind technisch leicht zugänglich und vielfältig modifizierbar.

Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition eines Addenden an die Isocyanatgruppe durch seine Basizität bestimmt. Mit abnehmender Basizität nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Am schnellsten reagieren aliphatische primäre Amine. Es läßt sich etwa folgende Reihenfolge aufstellen: aliphatische Amine - primäre Alkohole - sekundäre Alkohole - Wasser. Dabei verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten von primären zu sekundären zu tertiären Alkoholen etwa wie 1 : 0,3 : 0,05.

1.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber außerdem noch abhängig von der Reaktionstemperatur, der Struktur der Hydroxyl- bzw. Isocyanatkomponenten, und selbst bei gleichartigem Prozeß der Herstellung von Polyhydroxyverbindungen können unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Endumsetzung zwischen Hydroxyverbindung und Isocyanat auftreten. Das beruht sehr oft auf der Anwendung von Katalysatoren und deren Zersetzungsprodukten bei der Herstellung der Polyhydroxyverbindungen. Zur Herstellung einer gleichmäßigen Polyurethanproduktion ist aber eine gleichbleibende Qualität und damit auch eine gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit der Ausgangskomponenten erforderlich. In einem günstigen Zeitraum soll die Polymerbildung und Herstellung von Produkten mit optimalen und vor allem konstanten Eigenschaften ablaufen. Daher ist es in vielen Fällen wünschenswert, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Beschleuniger oder Verzögerer auf den als optimal angesehenen Wert einzustellen.

Es sind schon eine ganze Reihe von Reaktionsverzögerern vorgeschlagen worden. So werden beispielsweise zur Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Diisocyanate Chlorwasserstoff oder chlorwasserstoffabspaltende Mittel, wie Säurechloride oder Carbaminsäurechloride bzw. im allgemeinen Verbindungen mit sauren Eigenschaften eingesetzt. Ebenso reagieren Mono- oder Dialkylester der o-Phosphorsäure sowie Phosphorsäuren, Borsäure, Toluolsulfonsäure und andere. In der DAS 1 005 722 werden beispielsweise Kondensationsprodukte von Oxyaldehyden oder Oxyketonen mit Diaminen beschrieben, die die Struktur



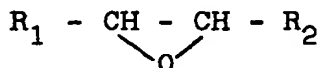
aufweisen müssen, wobei x ein zweiwertiger aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man durch nach-

- 3.

trägliche Modifizierung von Polyesterpolyolen mit Verbindungen von nicht saurem Charakter ebenfalls eine Reaktionsverzögerung erreichen kann, wenn das betreffende Polyesterpolyol mit einer geringen Menge Monoepoxid umgesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur gezielten Verzögerung der Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyesterpolyolen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Polyesterpolyole solche verwendet werden, die durch Umsetzung von üblicherweise für die Polyurethanherstellung verwendeten Polyesterpolyolen mit 0,005 bis 0,1 Mol pro Mol Hydroxylgruppe des Polyesterpolyols, eines Monoepoxids der allgemeinen Formel



wobei R_1 für einen Methyl-, Äthyl- oder Phenylrest und R_2 für Wasserstoff oder einen Methylrest stehen, erhalten worden sind.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme ist es möglich, die Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyesterpolyolen gezielt zu verzögern, so daß die im Beispiel definierte Reaktionszeit im Bereich von bis zu ca. 300 Sekunden gezielt eingestellt werden kann.

Die Umsetzung der Polyesterpolyole mit den Monoepoxiden erfolgt in üblicher Weise, wobei je nach dem Siedepunkt des eingesetzten Monoepoxids ohne oder unter Druck gearbeitet wird.

Als Monoepoxide kommen symmetrische und asymmetrische in Frage. Geeignete Monoepoxide sind z.B. Propylenoxid sowie insbesondere Butylenoxid und Styroloxid. Es ergeben sich mehrere Reaktionsmöglichkeiten. Symmetrisch aufgebaute Monoepoxide sind hierbei vorzuziehen, weil man nur ein Endprodukt erhält. Asymmetrisch aufgebaute Monoepoxide können mehrere Reaktionsprodukte liefern. Die Umsetzung zwischen Polyhydroxyverbindung und Monoepoxid kann mit und ohne Katalysator erfolgen.

Die Bestimmung der Reaktionszeit erfolgt nach der im Beispiel angegebenen Methode.

- 4.

Anhand eines Beispiels soll die Erfindung näher erläutert werden. Die im Beispiel angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Beispiel

Ein 2-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Kontaktthermometer und Kühler wurde mit 600 Teilen eines katalysatorfreien Polyesterpolyols aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit den Kenndaten: OH-Zahl 54 mg KOH/g, Säurezahl 0,56 mg KOH/g und Wassergehalt 0,1 Gewichtsprozent gefüllt. Der Kolben wurde dreimal auf ca. 1 Torr evakuiert und mit Inertgas belüftet. Danach wurde das Produkt auf 70°C aufgeheizt, und es wurden verschiedene Mengen Styroloxid zugesetzt. Nach Aufheizen auf 180°C wurde der Kolbeninhalt 2 Stunden unter Normaldruck bei dieser Temperatur belassen und anschließend wieder abgekühlt. Während dieser Operation stand der Kolben unter Inertgas, welches durch ein auf den Kühler aufgestecktes T-Stück geleitet wurde.

60 Teile der behandelten Polyhydroxyverbindung wurden auf 100°C aufgeheizt. Dazu wurden 22,5 Teile Diphenylmethandiisocyanat, welches ebenfalls auf 100°C aufgeheizt war, unter Rühren zugegeben und schnell untergemischt. Der Temperaturanstieg (exotherme Reaktion) wurde über ein Thermoelement auf ein schreibendes Registriergerät aufgenommen. Als Reaktionszeit wurde die Dauer des Temperaturanstiegs vom Zeitpunkt der Isocyanatzugabe bis zum Maximum der Kurven gerechnet. In der folgenden Tabelle wurden die Ergebnisse zusammengestellt.

	Menge Zusatz (%)	Reaktionszeit (sec)
Polyesterpolyol katalysatorfrei	-	71
	0,06	98
	0,12	120
	0,30	172

Hierbei bedeuten z.B. 0,06 % Zusatz an Styroloxid, daß 0,5 % der insgesamt vorhandenen OH-Gruppen des Polyesterpolyols

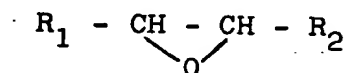
.5.

(errechnet aus OH-Zahl x Gewicht eingesetzte Menge Polyesterpolyol = 100 %) zur Reaktion gebracht wurden, bzw. bei 0,12 % Styroloxidzusatz waren es 1 % der vorhandenen OH-Gruppen des Polyesterpolyols.

- 6.

Patentanspruch

Verfahren zur gezielten Verzögerung der Reaktion von Polyisocyanaten mit Polyesterpolyolen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyesterpolyole solche verwendet werden, die durch Umsetzung von üblicherweise für die Polyurethanherstellung verwendeten Polyesterpolyolen mit 0,005 bis 0,1 Mol pro Mol Hydroxylgruppe des Polyesterpolyols, eines Monoepoxids der allgemeinen Formel



wobei R_1 für einen Methyl-, Äthyl- oder Phenylrest und R_2 für Wasserstoff oder einen Methylrest stehen, erhalten worden sind.

BASF Aktiengesellschaft

h